

## 明 細 書

## ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法及び成形体

## 技術分野

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法、並びにそれを熔融成形して結晶化せしめた成形体に関する。

## 背景技術

ポリ乳酸は、微生物や酵素の働きにより分解する性質、いわゆる生分解性を示し、人体に無害な乳酸や二酸化炭素と水になることから、医療用材料や汎用樹脂の代替物として注目されている。このようなポリ乳酸は結晶性樹脂であるが、その結晶化速度は小さく、実際には非晶性樹脂に近い挙動を示す。すなわち、ガラス転移温度付近で急激に且つ極度に軟化するため（通常、弾性率 1/100 未満）、耐熱性、成形性、離型性等の点で十分な特性を得ることが困難であった。

このような問題点を改善するために、特開 2003-128900 号公報（特許文献 1）には、ポリ L 乳酸 (PLLA) とポリ D 乳酸 (PDLA) とを熔融状態で混合することにより得られるポリ乳酸ステレオコンプレックスを用いることが開示されており、かかるポリ乳酸ステレオコンプレックスは高融点及び高結晶性を示し、耐熱性に優れた成形品が得られることが記載されている。

また、特開 2003-96285 号公報（特許文献 2）には、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、前記ポリ L 乳酸の重量平均分子量  $M_w(A)$  と前記ポリ D 乳酸の重量平均分子量  $M_w(B)$  との関係が  $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$  万の条件を満たすことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物が記載されている。

しかしながら、特開 2003-128900 号公報及び特開 2003-96285 号公報のいずれに記載の方法であっても、得られるポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオ結晶（ステレオコンプレックス結晶）の比率は十分に高いものではなく、耐熱性の向上にも限界があった。

特許文献 1 特開 2003-128900 号公報

## 特許文献 2 特開 2003-96285 号公報

## 発明の開示

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオ結晶を選択的に結晶化せしめ、ステレオ結晶比率が十分に高いポリ乳酸を得ることを可能とするポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法、並びにそれから得られるステレオ結晶比率が十分に高いポリ乳酸成形体を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方と、層状粘土鉱物と結合していないポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方とからなるポリ乳酸樹脂組成物によればステレオ結晶選択性が飛躍的に向上し、ステレオ結晶比率が十分に高いポリ乳酸が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、

層状粘土鉱物と、前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体、及び

層状粘土鉱物と結合していないポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方、を含有することを特徴とするものである。

また、本発明の成形体は、

層状粘土鉱物と、前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体、及び

層状粘土鉱物と結合していない、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方、を含有するポリ乳酸樹脂組成物を熔融成形して結晶化せしめたものであることを特徴とするものである。

上記本発明にかかる前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る方法としては幾つか考えられるが、以下に述べる水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物を用いる方法が好ましい。

すなわち、本発明にかかる前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体としては、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、前記有機オニウム塩の

水酸基を介して前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体が好ましい。

また、本発明にかかる前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体としては、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸及び/又は L-ラクチドの重合性単量体若しくは D-乳酸及び/又は D-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させて得られるポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体又はポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体により好ましい。

また、上記本発明のポリ乳酸樹脂組成物により得られる上記本発明の成形体としては、DSC 測定（示差走査熱量測定）により求めたホモ結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_m, \text{homo}$ ）とステレオ結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_m, \text{stereo}$ ）とから求めたステレオ結晶比率  $\{(\Delta H_m, \text{stereo}) / (\Delta H_m, \text{homo} + \Delta H_m, \text{stereo})\} \times 100$  (%) が 0.9X% 以上 {X は、ポリ L 乳酸の含有割合 (A%) 及びポリ D 乳酸の含有割合 (B%) のうち小さい方の値の 2 倍の数値 (%) である。但し、 $A+B=100\%$ 。} であるものが好ましい。

また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法は、

(i) 水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸及び/又は L-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させてポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る重合工程と、

前記ポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体と、層状粘土鉱物と結合していないポリ D 乳酸とを混合する混合工程と、

を含むことを特徴とする方法、並びに

(ii) 水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、D-乳酸及び/又は D-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させてポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る重合工程と、

前記ポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体と、層状粘土鉱物と結合していないポリ L 乳酸とを混合する混合工程と、

を含むことを特徴とする方法である。

なお、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオ結晶とは、ポリ L 乳酸分子とポリ D 乳酸分子とがラセミ結晶構造となっている共晶体であり、ステレオコンプレックス結晶とも言われるものである。そして、ポリ L 乳酸のホモ結晶やポリ D 乳酸のホモ結晶の融点（DSC 測定による融解ピーク）が一般に 160～180℃であるのに対して、それらのステレオ結晶の融点（DSC 測定による融解ピーク）は一般に 190～240℃である。

また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物によればステレオ結晶選択性が飛躍的に向上する理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明においては立体構造の異なる二種類のポリ乳酸（PLLA、PDLA）のうちの一方を層状粘土鉱物と結合させたためにその運動性が拘束され、層状粘土鉱物に結合したポリ乳酸同士の結晶化（ホモ結晶化）が起こりにくくなった。その結果、結晶化は層状粘土鉱物と結合していないフリーのポリ乳酸と層状粘土鉱物に結合した立体構造の異なるポリ乳酸との間で起こり易くなり、ステレオ結晶選択性が飛躍的に向上したと本発明者らは推察する。

本発明によれば、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオ結晶を選択的に結晶化せしめ、ステレオ結晶比率が十分に高いポリ乳酸を得ることが可能なポリ乳酸樹脂組成物が提供され、そのポリ乳酸樹脂組成物を溶融成形して結晶化せしめることによりステレオ結晶比率が十分に高い成形体を得ることが可能となる。また、本発明の製造方法によれば、前記本発明のポリ乳酸樹脂組成物を効率良くかつ確実に得ることが可能となる。

本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願 2003-376039 号の明細書および/または図面に記載される内容を包含する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、

層状粘土鉱物と、前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体、及び

層状粘土鉱物と結合していないポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方、を含有することを特徴とするものである。

先ず、本発明にかかる層状粘土鉱物について説明する。本発明にかかる層状粘土鉱物としては特に制限されないが、具体的には、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト族；カオリナイト、ハロサイト等のカオリナイト族；ジオクタヘドラルパーミキュライト、トリオクタヘドラルパーミキュライト等のパーミキュライト族；テニオライト、テトラシリシクマイカ、マスコバイト、イライト、セリサイト、フロゴバイト、バイオタイト等のマイカ等が挙げられる。これらの層状粘土鉱物は、天然鉱物であってもよく、水熱合成、熔融法、固相等による合成鉱物であってもよい。また、本発明では、上記の層状粘土鉱物のうちの 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、層状粘土鉱物の陽イオン交換容量は 30～300meq/100g であることが好ましい。

また、本発明にかかる層状粘土鉱物としては、以下に述べる水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物が好ましい。本発明にかかる水酸基を有する有機オニウム塩とは、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機ピリジニウム塩、有機スルホニウム塩等のオニウム塩において有機基に水酸基が結合した化合物をいい、層状粘土鉱物を有機化してその層間距離を広げると共に、水酸基を介してポリ乳酸と層状粘土鉱物とを結合せしめるものである。なお、本発明において有機化とは、有機物を層状粘土鉱物の層間及び／又は表面に物理的、化学的方法（好ましくは化学的方法）により吸着及び／又は結合させることを意味する。

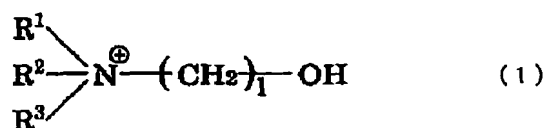
本発明にかかる水酸基を有する有機オニウム塩としては、水酸基を有するものであればよく、特に制限されないが、有機オニウム塩の置換基のうちの少なくとも 1 つはその炭素数が 6 以上のものであることが好ましい。有機オニウム塩の置換基のうち最も炭素数が大きい置換基の炭素数が 6 未満であると、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広げられず、層状粘土鉱物をポリ乳酸中に均一に分散することが困難となる傾向にある。

水酸基を有する有機オニウム塩の含有量は、層状粘土鉱物 100 重量部に対して

10～150 重量部であることが好ましく、20～100 重量部であることがより好ましい。有機オニウム塩の含有量が前記下限値未満であると、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広げられず、層状粘土鉱物をポリ乳酸中に均一に分散させることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限値を超える場合には物理吸着によって導入される有機オニウム塩の量が増加して樹脂組成物の物性が損なわれる（例えば可塑化）傾向にある。

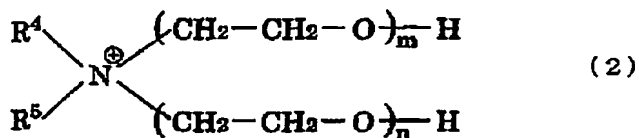
本発明で好ましく用いられる水酸基を有する有機オニウム塩として、下記一般式 (1) 又は (2) で表される有機アンモニウム塩が例示される。これらの有機アンモニウム塩は、1 種を単独で用いてもよく、両者を併用してもよい。

化 1



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基を表し、1 は 1～20 の整数を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $-(\text{CH}_2)_1-\text{OH}$  のうちの少なくとも 1 つの基はその炭素数が 6 以上のものである。]

化 2



[式中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基を表し、 $m$  及び  $n$  は同一でも異なってもよく、それぞれ 1～20 の整数を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$  及び  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  のうちの少なくとも 1 つの基はその炭素数が 6 以上のものである。]

上記一般式 (1) 中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  又は  $\text{R}^3$  は、同一でも異なってもよく、それぞ

れ水素原子、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基を表す。かかるアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基)、直鎖又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖又は分岐鎖状のノニル基、直鎖又は分岐鎖状のデシル基、直鎖又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖又は分岐鎖状のオクタデシル基、ベンジル基等が挙げられるが、これらのアルキル基の炭素数は1~20であることが好ましい。アルキル基の炭素数が前記上限値を超えると有機オニウム塩の合成が困難となる傾向にある。また、かかるアリール基としては、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

また、上記一般式(1)中、1はメチレン基( $-\text{CH}_2-$ )の重合度を表し、1~20の整数であり、6~20の整数であることが好ましく、8~18の整数であることがより好ましい。1が20を越えると、有機オニウム塩の合成が困難となる傾向にある。

さらに、上記一般式(1)中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $-(\text{CH}_2)_1-\text{OH}$ のうちの少なくとも1つの基はその炭素数が6以上(好ましくは8以上)のものである。これらの基が全て炭素数6未満のものである場合、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広がらず、層状粘土鉱物がポリ乳酸中に均一に分散されにくくなる傾向にある。

上記一般式(2)中の $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基を表す。かかるアルキル基及びアリール基としては、一般式(1)中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ の説明において例示されたアルキル基及びアリール基が挙げられる。

また、上記一般式(2)中、 $m$ 及び $n$ はオキシエチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )の重合度を表し、それぞれ1~20の整数であり、1~10の整数であることが好ましく、1~5の整数であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。 $m$ 又は $n$ が20を超えると、層状粘土鉱物の親水性が過剰に高くなり、調製が困難となる傾向にある。なお、 $m$ 及び $n$ は同一でも異なってもよい。

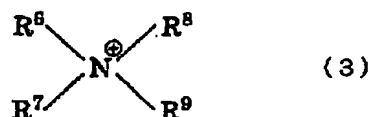
さらに、上記一般式(2)中の $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ 及び $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$

のうちの少なくとも1つの基はその炭素数が6以上（好ましくは8以上）のものである。これらの基が全て炭素数6未満のものである場合、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広がらず、層状粘土鉱物がポリ乳酸中に均一に分散されにくくなる傾向にある。例えば  $R^4$  が水素原子で  $R^5$  がドデシル基である化合物、 $R^4$  がメチル基で  $R^5$  がオクタデシル基である化合物、 $R^4$  及び  $R^5$  がオクタデシル基である化合物は、上記の条件を満たす化合物として好ましく用いられる。

本発明においては、水酸基を有する有機オニウム塩と、水酸基を有さない有機オニウム塩との混合物で有機化された層状粘土鉱物を用いてもよい。このように水酸基を有する有機オニウム塩と、水酸基を有さない有機オニウム塩とを併用することによって、層状粘土鉱物の分散均一性を高水準に維持しつつその添加量を増加することができ、このように有機オニウム塩を併用する手法は後述する本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法において特に効果的である。また、有機オニウム塩の水酸基を反応点として重合性単量体を重合させる場合には、これら2つの有機オニウム塩の含有比率を適宜選択することによって、生成するポリ乳酸の分子量を調整することができるので、ポリ乳酸の分子量を低下させずに層状粘土鉱物の添加量を増加することができる。

本発明において好ましく用いられる水酸基を有さない有機オニウム塩としては、下記一般式(3)で表される有機アンモニウム塩を例示することができる。

化3



[式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  のうちの少なくとも1つの基はその炭素数が6以上のものである。]

上記一般式(3)中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基を表す。かかるアルキル基及びアリール基としては、一般式(1)中の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の説明において例示されたアルキル基及びアリール基が挙げられる。



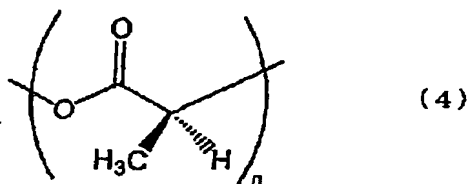
上記一般式 (3) 中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  のうちの少なくとも 1 つの基はその炭素数が 6 以上（好ましくは 8 以上）のものである。これらの基が全て炭素数 6 未満のものである場合、その有機オニウム塩での有機化により層状粘土鉱物の層間距離を更に広げることが困難となり、層状粘土鉱物のポリ乳酸への分散効果が得られにくくなる。また、本発明では、上記一般式 (3) 中の N（窒素原子）が P（リン原子）で置換された有機ホスホニウム塩を用いることもできる。

水酸基を有する有機オニウム塩と水酸基を有さない有機オニウム塩とを併用する場合、水酸基を有する有機オニウム塩の配合割合は、有機オニウム塩全量を基準として 5mol% 以上であることが好ましく、10mol% 以上であることがより好ましく、15mol% 以上であることが更に好ましい。水酸基を有する有機オニウム塩の配合割合が 5mol% 未満であると、ポリ乳酸又はその重合性単量体（乳酸、ラクチド）との親和性が不十分となり、これらが層状化合物の層間に安定的に保持されにくくなる傾向にある。

また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物に含まれる層状粘土鉱物の層間距離は、各層の重心間の平均距離を基準として 5nm 以上であることが好ましく、10nm 以上であることがより好ましい。層状化合物の層間距離が 5nm 未満であると、ポリ乳酸の分散性が不十分となる傾向にある。

次に、本発明にかかるポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸について説明する。このようなポリ L 乳酸は下記一般式 (4)：

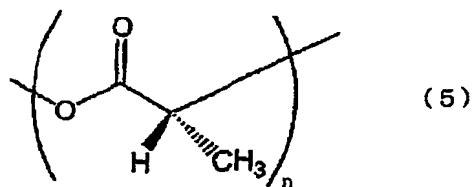
化 4



[式中、n は整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有するポリマーであり、他方、ポリ D 乳酸は下記一般式 (5)：

化 5



[式中、n は整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有するポリマーであり、両者は鏡像関係（対嘗体）にある。

そして、本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、このように立体構造の異なる光学活性なポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の双方が含有されており、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方が前記層状粘土鉱物と結合（好ましくは前記層状粘土鉱物の有機オニウム塩の水酸基を介して結合）しており、ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体として含有されている。そして、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方が、前記層状粘土鉱物と結合していない状態で含有されている。すなわち、前記層状粘土鉱物と結合した状態で含有されるポリ乳酸はポリ L 乳酸、ポリ D 乳酸のいずれであってもよく、(i) ポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体とポリ D 乳酸との組み合わせ、或いは(ii) ポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体とポリ L 乳酸との組み合わせのいずれであってもよい。

なお、本発明においては、ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体として含有される方のポリ乳酸の全てが層状粘土鉱物と結合している必要はないが、10 重量%以上が層状粘土鉱物と結合していることが好ましい。また、ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体を構成するポリ乳酸と有機化された層状粘土鉱物との含有比率は、前者 100 重量部に対して後者が 0.01～30 重量部であることが好ましく、0.1～20 重量部であることがより好ましい。層状粘土鉱物の含有量が前記下限値未満ではステレオ結晶の選択性の向上の程度が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えるとポリ乳酸が連続相を形成できなくなり剛性が低下する傾向にある。

また、ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体を構成するポリ乳酸の一端には、層状粘土鉱物との間に結合（好ましくは有機オニウム塩の水酸基を介した結合）が形成されるが、他端には、グリコリド、カプロラクトン等の他の重合性単量体を更に重合させて共重合体としてもよい。これらの他の重合性単量体による重合鎖は、共

重合体全体を基準として 50mol%以下であることが好ましい。

さらに、ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体を構成するポリ乳酸の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは 5000 以上であり、より好ましくは 10000 以上であり、さらに好ましくは 20000 以上である。また、このようなポリ乳酸の重量平均分子量は 400000 以下であることが好ましい。この重量平均分子量が前記下限未満では強度、弾性率等の機械物性が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると成形加工性が不十分となったり、ステレオ結晶比率が小さくなる傾向にある。

本発明にかかるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体の調製方法は特に制限されないが、後述する本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法が好ましい。すなわち、本発明にかかるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体としては、(i)水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸及び/又は L-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させて得られるポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体、或いは(ii)水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、D-乳酸及び/又は D-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させて得られるポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体が好ましい。

また、前記層状粘土鉱物と結合していない状態で含有されるポリ乳酸の重量平均分子量も特に制限されないが、好ましくは 10000 以上であり、より好ましくは 30000 以上であり、さらに好ましくは 50000 以上である。また、このようなポリ乳酸の重量平均分子量は 400000 以下であることが好ましい。この重量平均分子量が前記下限未満では、強度、弾性率等の機械物性が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、成形加工性が不十分となる傾向にある。

前記層状粘土鉱物と結合していない状態で含有されるポリ乳酸の調製方法も特に制限されず、L-乳酸又は D-乳酸の直接重合でもよく、乳酸の環状 2 量体である L-ラクチド又は D-ラクチドの開環重合であってもよい。

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、上記のポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体（ポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体又はポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体）と、その対管体であるポリ乳酸（ポリ D 乳酸又はポリ L 乳酸）とを含有するものであり、ポリ L

乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド比率は、1～99 重量%：99～1 重量%が好ましく、30～70 重量%：70～30 重量%がより好ましく、40～60 重量%：60～40 重量%が特に好ましい。ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸との含有割合の差が大きいほど得られる成形体におけるステレオ結晶の含有割合が減少し、結晶化速度の向上の程度が減少する傾向にある。

また、本発明にかかるポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の光学純度はそれぞれ 85mol% 以上であることが好ましく、90mol% 以上であることがより好ましく、95mol% 以上であることがさらに好ましく、98mol% 以上であることが特に好ましい。ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の光学純度が上記下限未満であると、立体規則性の低下により結晶化が阻害され、本発明により得られる効果が十分に発現しない傾向にある。

さらに、本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、その特性を損なわない限りにおいて、アミド化合物等の結晶促進剤、タルク等の充填剤、可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤、末端封止剤等の添加剤を更に添加してもよい。このような添加剤の含有量は、本発明のポリ乳酸樹脂組成物中において、20 重量%以下であることが好ましい。

次に、本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法について説明する。

先ず、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物の製造方法は特に制限されず、例えば本出願人により特許第 2627194 号公報に開示されている方法により行うことができる。すなわち、層状粘土鉱物中の無機イオンを、水酸基を有する有機オニウム塩から生じる有機オニウムイオン（例えば有機アンモニウム塩においては有機アンモニウムイオン）によりイオン交換することによって、層状粘土鉱物の有機化を行うことができる。

より具体的には、例えば水酸基を有する有機アンモニウム塩を用いる場合には、次のような方法により有機化を行うことができる。すなわち、塊状の層状粘土鉱物を用いる場合は、先ずこれをボールミル等により粉碎し粉体化する。次いで、ミキサー等を用いてこの粉体を水中に分散させ層状粘土鉱物の水分散物を得る。これとは別に、水酸基を有する有機アミン及び塩酸等の酸を水に加えて、水酸基を有する有機アンモニウム塩の水溶液を調製する。この水溶液を上記層状粘土鉱

物の水分散物に加え混合することにより、層状粘土鉱物中の無機イオンが有機アンモニウム塩から生じた水酸基を有する有機アンモニウムイオンによりイオン交換される。この混合物から水を除去することにより有機化された層状粘土鉱物を得ることができる。

有機アンモニウム塩や層状粘土鉱物の分散媒体としては、水以外にもメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール及びこれらの混合物、並びにこれらと水との混合物を使用することができる。

本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法においては、このようにして得られた水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、(i)L-乳酸及び/又はL-ラクチド、若しくは、(ii)D-乳酸及び/又はD-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させて(i)ポリL-乳酸-層状粘土鉱物結合体、又は、(ii)ポリD-乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る(重合工程)。

ここで、L-乳酸又はD-乳酸を用いる場合にはこれらの直接重縮合によりポリ乳酸が生成し、他方、L-ラクチド又はD-ラクチドを用いる場合にはこれらの開環重合によりポリ乳酸が生成する。そして、本発明の方法においては、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物の存在下でこのような重合反応が進行するため、例えばラクチドの開環重合を行う方法では有機化剤の水酸基を開始点としてラクチドの開環重合が進行し、層状粘土鉱物に結合したポリ乳酸が得られる。

これらの重合は、所定の触媒を用いてもよく、無触媒下で行ってもよい。触媒としては、具体的には、オクチル酸スズ、塩化スズ、塩化亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム等が挙げられ、その使用量は重合性単量体 100 重量部に対して 0.001~1 重量部であることが好ましい。また、重合工程における反応温度は 100~200℃程度であることが好ましい。

次に、本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法においては、このようにして得られた(i)ポリL-乳酸-層状粘土鉱物結合体と前記層状粘土鉱物と結合していないポリD-乳酸、又は、(ii)ポリD-乳酸-層状粘土鉱物結合体と前記層状粘土鉱物と結

合していないポリ L 乳酸とを混合することにより（混合工程）、前述の本発明のポリ乳酸樹脂組成物が効率よく且つ確実に得られる。

このようにポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体とその対嘗体であるポリ乳酸とを混合（ブレンド）する方法は特に制限されず、例えば、クロロホルム等の溶媒を用いて両者を混合した後に溶媒を除去する方法や、両者を 160～250℃程度の温度に加熱して溶融混合する方法であってもよい。

次に、本発明の成形体について説明する。すなわち、本発明の成形体は、前述の本発明のポリ乳酸樹脂組成物を溶融成形して結晶化せしめたものである。

本発明の成形体を製造するに際し、ポリ乳酸樹脂組成物を溶融する際の温度は 160～250℃であることが好ましい。この温度が上記下限未満であると、ポリ乳酸樹脂組成物の溶融が不十分となり、諸成分が均一に分散しにくくなる傾向がある。他方、この温度が上記上限を超えると、ポリ乳酸の分子量が低下して得られる成形体の物性が損なわれる傾向がある。

また、上記溶融温度における保持時間は、0.1～30 分であることが好ましい。この保持時間が上記下限未満であると、ポリ乳酸樹脂組成物の溶融が不十分となる傾向があり、他方、この保持時間が上記上限を超えると、ポリ乳酸の分子量が低下して得られる成形体の物性が損なわれる傾向がある。

さらに、溶融したポリ乳酸樹脂組成物を結晶化せしめる方法としては、溶融状態から 60～160℃の温度まで冷却し、10 秒から 30 分間、その温度で保持する方法が好ましい。保持時間が上記下限未満であると、得られる成形体における結晶化が不十分となる傾向があり、他方、保持時間が上記上限を超えると、成形体を得るのに長時間が必要となり、実用上好ましくない傾向がある。

また、本発明の成形体を製造するに際し、その成形方法は特に制限されず、射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸等のいずれにも好適に使用することができる。そして、本発明のポリ乳酸樹脂組成物によれば比較的高い結晶化速度が達成されるため、例えば射出成形に供した場合であっても十分に結晶性を有しかつステレオ結晶比率の高いポリ乳酸を得ること可能となる。本発明の成形体の形状、厚み等も特に制限されず、射出成形品、押出成形品、圧縮成形品、ブロー成形品、シー

ト、フィルム、糸、ファブリック等のいずれでもよい。

このように本発明のポリ乳酸樹脂組成物により得られる上記本発明の成形体としては、DSC 測定（示差走査熱量測定）により求めたホモ結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_m, \text{homo}$ ）とステレオ結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_m, \text{stereo}$ ）とから求めたステレオ結晶比率  $\{(\Delta H_m, \text{stereo}) / (\Delta H_m, \text{homo} + \Delta H_m, \text{stereo})\} \times 100$  (%) が 0.9X% 以上のものであることが好ましい。なお、ここでいう X は、ポリ乳酸樹脂組成物中のポリ L 乳酸の含有割合 (A%) とポリ D 乳酸の含有割合 (B%) との合計量を 100% ( $A+B=100\%$ ) とした場合に、ポリ L 乳酸の含有割合 (A%) 及びポリ D 乳酸の含有割合 (B%) のうち小さい方の値の 2 倍の数値 (%) である。例えば、(i) ポリ L 乳酸の含有割合 (A%) が 50%、ポリ D 乳酸の含有割合 (B%) が 50% の場合、ステレオ結晶比率は 90% 以上であることが好ましく、(ii) ポリ L 乳酸の含有割合 (A%) が 30%、ポリ D 乳酸の含有割合 (B%) が 70% の場合、ステレオ結晶比率は 54% 以上であることが好ましい。得られる成形体における結晶部分のうち、ステレオ結晶の割合が高いほど成形品の耐熱性が向上する傾向にある。

なお、上記 DSC による結晶融解熱の測定は、具体的には以下の方法によるものである。すなわち、まず、試料（ポリ乳酸樹脂組成物）の一部（5～10mg）をアルミパンに入れ、DSC（示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製、DSC7）を用いて窒素雰囲気下で以下のように温度を変化させながら以下の諸熱量を測定する。すなわち、まず、試料を 30℃ から 250℃ まで 50℃/min の昇温速度で昇温し、250℃ で 5 分間保持して熔融させた後、500℃/min の冷却速度で所定の保持温度  $\{(A)^\circ\text{C} = 60 \sim 160^\circ\text{C}$  の間の所定温度} まで冷却し、 $(A)^\circ\text{C}$  で 20 分間保持して結晶化せしめる。次いで、試料を 10℃/min の昇温速度で  $(A)^\circ\text{C}$  から 250℃ まで再昇温し、途中で現れる結晶融解によるピークのピークトップ温度及び吸熱量を測定する。すなわち、ピークトップが 160℃～180℃ に現れるホモ結晶融解ピークの融解温度 ( $T_m, \text{homo}$ ) とその融解吸熱量 ( $\Delta H_m, \text{homo}$ )、並びにピークトップが 190℃～230℃ に現れるステレオコンプレックス結晶融解ピークの融解温度 ( $T_m, \text{stereo}$ ) とその融解吸熱量 ( $\Delta H_m, \text{stereo}$ ) を求める。そして、このようにして DSC 測定により求めたホモ結晶融解ピークの融解吸熱量 ( $\Delta H_m, \text{homo}$ ) とステレオ結晶融解ピークの

融解吸熱量 ( $\Delta H_m$ , stereo) とから、ステレオ結晶比率  $\{(\Delta H_m, \text{stereo}) / (\Delta H_m, \text{homo} + \Delta H_m, \text{stereo})\} \times 100 (\%)$  を算出する。なお、融解温度はピークトップの温度とする。

なお、ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る方法は、前記実施形態に記載した方法に限定されるものではなく、他の方法として例えば以下の方法が挙げられる。

(i) 水酸基を有する有機オニウム塩と、L-乳酸及び L-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の重合性単量体又は D-乳酸及び D-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させてポリ L 乳酸-有機オニウム塩結合体又はポリ D 乳酸-有機オニウム塩結合体を得る。その後、前記ポリ L 乳酸-有機オニウム塩結合体又はポリ D 乳酸-有機オニウム塩結合体と層状粘土鉱物とを混合することによってポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体又はポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る方法。

(ii) エステル基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、ポリ L 乳酸又はポリ D 乳酸とをエステル交換反応せしめることによってポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体又はポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る方法。

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### [実施例 1]

##### (層状粘土鉱物の有機化)

ナトリウム型モンモリロナイト (クニミネ工業社製クニピア F、陽イオン交換容量: 115meq/100g) 100g を 80°C の水 5000ml に分散させ、一方、ジヒドロキシエチルメチルステアリルアンモニウムブロミド 59.2g を 80°C の水 2000ml に溶解させた後、両者を混合してモンモリロナイトの有機化を行った。得られた有機化モンモリロナイト (以下、 $18(\text{OH})_2\text{-Mont}$  という) を 80°C の水で 3 回洗浄し、凍結乾燥した後、これを粉砕した。灼残法により求めた  $18(\text{OH})_2\text{-Mont}$  の無機分の残量は 63% であった。

##### (ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体の調製)

L-ラクチド 100g、 $18(\text{OH})_2\text{-Mont}$  3.5g、オクチル酸スズ 200mg を反応容器に入



れ、 $10^{-2}$ mmHg まで減圧した。続いて十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、 $160^{\circ}\text{C}$  で 1 時間保持した。反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノール中に滴下してポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体 (PLLA-Clay #1) を単離精製した。このようにして得られたポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体の重量平均分子量は約 6 万であり、層状粘土鉱物の含有量は 2.0 重量% (無機分換算値) であった。

(層状粘土鉱物が結合していないポリ乳酸の調製)

D-ラクチド 100g、ドデシルアルコール 0.1g、オクチル酸スズ 100mg を反応容器に入れ、 $10^{-2}$ mmHg まで減圧した。続いて、十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、 $160^{\circ}\text{C}$  で 1 時間保持した。得られた反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノールに滴下してポリ D 乳酸 (PDLA #1) を単離精製した。このようにして得られたポリ D 乳酸の重量平均分子量は約 12 万であった。

(ポリ乳酸樹脂組成物の調製及びその結晶化における DSC 測定)

前記のようにして得られたポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体 (PLLA-Clay #1) 0.5g と、ポリ D 乳酸 (PDLA #1) 0.5g とを 10ml のクロロホルム中で攪拌しながら混合し、溶解せしめた。得られた混合物をシャーレに垂らし、常圧乾燥及び減圧乾燥によりクロロホルムを除去し、ポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製した。得られたフィルムを試料として前述の DSC 測定を行った。なお、熔融後の保持温度  $\{(A)^{\circ}\text{C}\}$  は  $140^{\circ}\text{C}$  とした。得られた結果を表 1 に示す。

[実施例 2~4]

熔融後の保持温度  $\{(A)^{\circ}\text{C}\}$  を  $120^{\circ}\text{C}$  (実施例 2)、 $100^{\circ}\text{C}$  (実施例 3)、 $80^{\circ}\text{C}$  (実施例 4) とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムの DSC 測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

[実施例 5]

ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体の調製工程において、 $18(\text{OH})_2\text{-Mont}$  の添加量を 0.5g とし、重量平均分子量が約 12 万でかつ層状粘土鉱物の含有量が 0.3 重量% (無機分換算値) であるポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体 (PLLA-Clay #2) を得るようにし、PLLA-Clay #1 に代えて PLLA-Clay #2 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、その DSC 測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

## [実施例 6]

ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体の調製工程において、L-ラクチドに代えて D-ラクチドを用いて重量平均分子量が約 6 万でかつ層状粘土鉱物の含有量が 2.0 重量%（無機分換算値）であるポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体（PDLA-Clay #1）を得るようにし、層状粘土鉱物が結合していないポリ乳酸の調製工程において、D-ラクチドに代えて L-ラクチドを用いて重量平均分子量が約 12 万であるポリ L 乳酸（PLLA #1）を得るようにし、PLLA-Clay #1 に代えて PDLA-Clay #1、PDLA #1 に代えて PLLA #1 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、その DSC 測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

## [実施例 7]

ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体の調製工程において、18 (OH)<sub>2</sub>-Mont の添加量を 0.5g とし、重量平均分子量が約 12 万でかつ層状粘土鉱物の含有量が 0.3 重量%（無機分換算値）であるポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体（PDLA-Clay #2）を得るようにし、PDLA-Clay #1 に代えて PDLA-Clay #2 を用いた以外は実施例 6 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、その DSC 測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

## [比較例 1]

L-ラクチド 100g、ドデシルアルコール 0.3g、オクチル酸スズ 100mg を反応容器に入れ、10<sup>-2</sup>mmHg まで減圧した。続いて、十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、160℃で 1 時間保持した。得られた反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノールに滴下してポリ L 乳酸（PLLA #2）を単離精製した。このようにして得られたポリ L 乳酸の重量平均分子量は約 6 万であった。

前記のようにして得られたポリ L 乳酸（PLLA #2）0.5g と、ポリ D 乳酸（PDLA #1）0.5g とを 10ml のクロロホルム中で攪拌しながら混合し、溶解せしめた。得られた混合物をシャーレに垂らし、常圧乾燥及び減圧乾燥によりクロロホルムを除去し、ポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製した。得られたフィルムを試料として前述の DSC 測定を行った。なお、熔融後の保持温度 { (A)℃ } は 140℃とした。得られた結果を表 1 に示す。

## [比較例 2~4]

熔融後の保持温度{(A)°C}を120°C(比較例2)、100°C(比較例3)、80°C(比較例4)とした以外は比較例1と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムのDSC測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[比較例5]

PLLA#2に代えて実施例6において用いたPLLA#1を用いた以外は比較例1と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、そのDSC測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[比較例6]

D-ラクチド100g、ドデシルアルコール0.3g、オクチル酸スズ100mgを反応容器に入れ、 $10^{-2}$ mmHgまで減圧した。続いて、十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、160°Cで1時間保持した。得られた反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノールに滴下してポリD乳酸(PDLA#2)を単離精製した。このようにして得られたポリD乳酸の重量平均分子量は約6万であった。

そして、PDLA#1に代えて前記のようにして得られたPDLA#2、PLLA#2に代えて実施例6において用いたPLLA#1を用いた以外は比較例1と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、そのDSC測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[比較例7]

(層状粘土鉱物とポリL乳酸との混練)

スクリーを備える二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX30 $\alpha$ )を用い、ポリL乳酸樹脂(トヨタ自動車社製、#5400、重量平均分子量約14万)に18(OH)<sub>2</sub>-Montを無機換算値で2重量%添加した混合物を、スクリー回転数300rpm、樹脂温度200°C、樹脂供給速度5kg/hで熔融混練し、PLLA-クレイ複合材料を得た。

そして、PLLA-Clay#1に代えて前記のようにして得られたPLLA-クレイ複合材料を用いた以外は実施例1と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、そのDSC測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[比較例8]

(層状粘土鉱物とポリL乳酸とポリD乳酸との混練)

スクリーを備える二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX30 $\alpha$ )を用い、ポリL

乳酸樹脂（トヨタ自動車社製、#5400、重量平均分子量約14万）及びポリD乳酸（PURAC社製、“PURASORB”を160℃で13日間熱分解させたもの、重量平均分子量約11万）に18(OH)<sub>2</sub>-Montを無機換算値で1重量%添加した混合物を、スクリー一回転数300rpm、樹脂温度200℃、樹脂供給速度5kg/hで熔融混練し、PLLA-PDLA-クレイ複合材料（混練物）を得た。

そして、前記のようにして得られたPLLA-PDLA-クレイ複合材料について実施例1と同様にしてDSC測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[比較例9]

（層状粘土鉱物存在下におけるL-ラクチド/D-ラクチドの開環重合）

L-ラクチド50g、D-ラクチド50g、18(OH)<sub>2</sub>-Mont3.5g、オクチル酸スズ200mgを反応容器に入れ、10<sup>-2</sup>mmHgまで減圧した。続いて十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、160℃で1時間保持した。反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノール中に滴下してポリ乳酸-クレイ複合材料（L-ラクチド/D-ラクチド重合体）を得た。このようにして得られたポリ乳酸-クレイ複合材料の重量平均分子量は約6万であり、層状粘土鉱物の含有量は2.0重量%（無機分換算値）であった。

そして、前記のようにして得られたポリ乳酸-クレイ複合材料について実施例1と同様にしてDSC測定を行った。得られた結果を表1に示す。

表1

	ポリ乳酸樹脂組成		保持温度 (A)	融解温度180℃以下 (ホモ結晶)		融解温度190℃以上 (ステレオ結晶)		ステレオ 結晶 比率
				融解温度	融解熱量 $\Delta H_{\text{homo}}$	融解温度	融解熱量 $\Delta H_{\text{stereo}}$	
実施例1	PLLA-Clay #1 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	140℃	観察されず		212.4℃	44.8 J/g	100%
実施例2	PLLA-Clay #1 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	120℃	観察されず		213.0℃	50.6 J/g	100%
実施例3	PLLA-Clay #1 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	100℃	観察されず		212.4℃	43.0 J/g	100%
実施例4	PLLA-Clay #1 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	80℃	観察されず		212.7℃	32.1 J/g	100%
実施例5	PLLA-Clay #2 (Mw 12万)	PDLA #1 (Mw 12万)	140℃	観察されず		204.4℃	21.5 J/g	100%
実施例6	PLLA #1 (Mw 12万)	PDLA-Clay #1 (Mw 6万)	140℃	観察されず		213.5℃	46.0 J/g	100%
実施例7	PLLA #1 (Mw 12万)	PDLA-Clay #2 (Mw 12万)	140℃	観察されず		202.1℃	24.3 J/g	100%
比較例1	PLLA #2 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	140℃	172.0℃	12.8 J/g	220.7℃	29.8 J/g	70.0%
比較例2	PLLA #2 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	120℃	169.7℃	17.4 J/g	218.7℃	28.2 J/g	61.8%
比較例3	PLLA #2 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	100℃	172.0℃	20.0 J/g	220.7℃	27.1 J/g	57.5%
比較例4	PLLA #2 (Mw 6万)	PDLA #1 (Mw 12万)	80℃	171.4℃	19.7 J/g	220.7℃	26.2 J/g	57.1%
比較例5	PLLA #1 (Mw 12万)	PDLA #1 (Mw 12万)	140℃	171.0℃	10.8 J/g	216.0℃	19.1 J/g	63.9%
比較例6	PLLA #1 (Mw 12万)	PDLA #2 (Mw 6万)	140℃	172.0℃	10.8 J/g	219.3℃	24.8 J/g	69.7%
比較例7	PLLA-クレイ 複合体(混練 物)	PDLA #1 (Mw 12万)	140℃	174.7℃	19.4 J/g	219.7℃	17.3 J/g	47.1%
比較例8	PLLA/PDLA-クレイ 複合体(混練物)		140℃	174.4℃	30.8 J/g	216.4℃	15.6 J/g	33.6%
比較例9	ポリ乳酸-クレイ複合体 (Lラクチド/Dラクチド重合体)		140℃	観察されず		観察されず		-

表1に示した結果から明らかなように、本発明のポリ乳酸樹脂組成物を用いた場合は、得られた成形体においてステレオ結晶のみが選択的に結晶化しており、DSC測定により求めたステレオ結晶比率がいずれも100%のものであった。一方、ポリ乳酸（ポリL乳酸又はポリD乳酸）を層状粘土鉱物との結合体とせずにその

対管体であるポリ乳酸（ポリ D 乳酸又はポリ L 乳酸）と混合した比較例 1～6 のポリ乳酸樹脂組成物、層状粘土鉱物とポリ L 乳酸との混練物（PLLA-クレイ複合材料）をポリ D 乳酸と混合した比較例 7 のポリ乳酸樹脂組成物、比較例 8 の層状粘土鉱物とポリ L 乳酸とポリ D 乳酸との混練物（PLLA-PDLA-クレイ複合材料）はいずれもステレオ結晶比率が低く、結晶化速度及び結晶化度向上効果も劣ったものであった。また、層状粘土鉱物存在下において L-ラクチド/D-ラクチドの開環重合により得た比較例 9 のポリ乳酸-クレイ複合材料においては、ステレオ結晶、ホモ結晶のいずれも形成が確認されなかった。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオ結晶を選択的に結晶化せしめ、ステレオ結晶比率が十分に高いポリ乳酸を得ることが可能なポリ乳酸樹脂組成物が提供され、そのポリ乳酸樹脂組成物を熔融成形して結晶化せしめることによりステレオ結晶比率が十分に高いポリ乳酸成形体を得ることが可能となる。

したがって、本発明のポリ乳酸樹脂組成物により得られる成形体は、ステレオ結晶比率が高く耐熱性に優れるため、バンパー、ラジエーターグリル、サイドモール、ガーニッシュ、ホイールカバー、エアロパーツ、インストルメントパネル、ドアトリム、シートファブリック、ドアハンドル、フロアマット等の自動車部品、家電製品のハウジング、製品包装用フィルム、防水シート、各種容器、ボトル等として有用である。また、本発明の成形体をシートとして使用する場合には、紙又は他のポリマーシートと積層し、多層構造の積層体として使用してもよい。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

## 請求の範囲

1. 層状粘土鉱物と、前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体、及び

層状粘土鉱物と結合していないポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方、を含有することを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

2. 前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体が、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、前記有機オニウム塩の水酸基を介して前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸樹脂組成物。

3. 前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体が、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸及び/又は L-ラクチドの重合性単量体若しくは D-乳酸及び/又は D-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させて得られるポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体又はポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリ乳酸樹脂組成物。

4. 水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸及び/又は L-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させてポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る重合工程と、

前記ポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体と、層状粘土鉱物と結合していないポリ D 乳酸とを混合する混合工程と、を含むことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

5. 水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、D-乳酸及び/又は D-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させてポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体を得る重合工程と、

前記ポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体と、層状粘土鉱物と結合していないポリ L

乳酸とを混合する混合工程と、

を含むことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

6. 層状粘土鉱物と、前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体、及び

層状粘土鉱物と結合していないポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうちの他方、を含有するポリ乳酸樹脂組成物を溶融成形して結晶化せしめたものであることを特徴とする成形体。

7. 前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体が、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、前記有機オニウム塩の水酸基を介して前記層状粘土鉱物と結合しているポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のうち的一方とからなるポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体であることを特徴とする請求項 6 記載の成形体。

8. 前記ポリ乳酸-層状粘土鉱物結合体が、水酸基を有する有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸及び/又は L-ラクチドの重合性単量体若しくは D-乳酸及び/又は D-ラクチドの重合性単量体とを混合し、前記有機オニウム塩の水酸基を反応点として前記重合性単量体を重合させて得られるポリ L 乳酸-層状粘土鉱物結合体又はポリ D 乳酸-層状粘土鉱物結合体であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の成形体。

9. DSC 測定により求めたホモ結晶融解ピークの融解吸熱量 ( $\Delta H_m, \text{homo}$ ) とステレオ結晶融解ピークの融解吸熱量 ( $\Delta H_m, \text{stereo}$ ) とから求めたステレオ結晶比率  $\{(\Delta H_m, \text{stereo}) / (\Delta H_m, \text{homo} + \Delta H_m, \text{stereo})\} \times 100 (\%)$  が 0.9X% 以上 {X は、ポリ L 乳酸の含有割合 (A%) 及びポリ D 乳酸の含有割合 (B%) のうち小さい方の値の 2 倍の数値 (%) である。但し、 $A+B=100\%$ 。} であることを特徴とする請求項 6～8 のうちのいずれか一項に記載の成形体。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016510

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/04, C08K3/34, C08K9/04, C08L101/16, C08J5/00//  
C08L67:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/04, C08K3/34, C08K9/04, C08L101/16, C08J5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-073538 A (Toyota Central Research ) And Development Laboratories, Inc.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims; page 6, Par. No. [0053] (Family: none)	1-3, 6-8 4, 5, 9
A	JP 2003-119398 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 January, 2005 (07.01.05)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L67/04 C08K3/34 C08K9/04 C08L101/16 C08J5/00  
// C08L67:04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L67/04 C08K3/34 C08K9/04 C08L101/16 C08J5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2003-073538 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.03.12, 特許請求の範囲, 第6頁【0053】 (ファミリーなし)	1-3, 6-8 4, 5, 9
A	J P 2003-119398 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.04.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456